Ueber aromatische Nitrosoverbindungen und die Chinonoximcarbonsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Erich Kellner

aus Weimar.

Tag der Promotion: 13. August 1910.

84

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

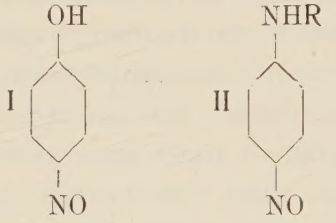
Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinem Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0148

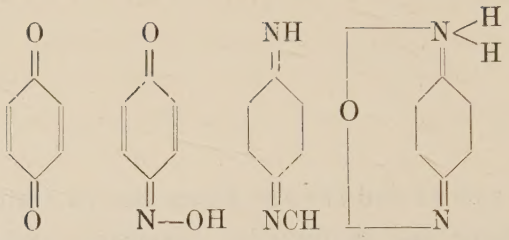
O. Fischer und Hepp[1] haben bei der Untersuchung einer größeren Zahl Nitrosamine sekundärer Arylamine gefunden, daß jene unter dem Einfluß alkoholischer Salzsäure eine molekulare Umwandlung erleiden. Die so entstandenen Isomeren wurden wie das Nitrosophenol (I) als p-Nitrosoverbindungen der betreffenden Arylamine (II) aufgefaßt.



Wenn sich auch unter diesem Gesichtspunkt eine ganze Reihe wichtiger Reaktionen solcher Körper sehr einfach hat erklären lassen, hat man sich nach eingehenderem Studium dennoch in vielen Fällen veranlaßt gesehen, sie wie die Chinone (III) als alicyklische Verbindungen aufzufassen und ihnen Formeln von sechsgliedrigen Ringen mit zwei inneren Doppelbindungen zugrunde zu legen. Dementsprechend faßt man das Nitrosophenol als Chinonoxim (IV) auf und in gleicher Weise nitrosierte Amine als Chinonimide (Va oder nach O. Fischer Vb).

---

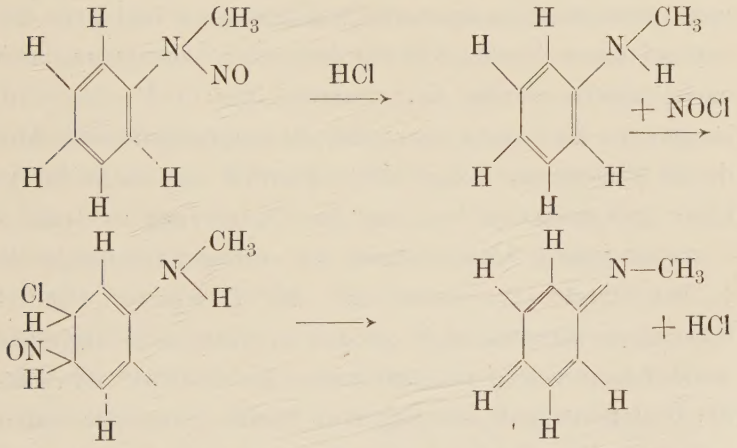
1. Ber. **19**, 2991 ff.



Wie man sieht, kann man nur durch die Formel Vb die freien primären, sekundären und tertiären Nitrosobasen in ein Schema bringen. Dennoch hat man meist die Formel Va aus speziellen und allgemeinen Gründen angenommen, weil sich bisher auch durch sie die chemischen Eigenschaften aller jener Basen haben charakterisieren lassen. — Da nämlich beispielsweise das p-Nitrosodimethylanilin nur in Form seiner Salze Kondensationen mit aromatischen Aminen und Phenolen eingeht, so bietet unter anderem die Erklärung der Reaktionen seines Chlorhydrates bei Annahme einer Chlorammoniumgruppe $HON=(C_6H_4)=N.(CH_3)_2.Cl$ keine besonderen Schwierigkeiten. — Wenn auch zweifellos ein großer Teil der Reaktionen der am Kern nitrosierten Verbindungen durch die chinonartige Konstitution erklärt werden kann, so lassen andere Reaktionen sich auch an der Hand der Nitrosoformel deuten. Im folgenden soll daher im allgemeinen für solche Körper die alte Bezeichnung und Formulierung als wirkliche p-Nitrosoverbindungen beibehalten werden. Im einzelnen Fall wird sich Gelegenheit bieten, auf die Frage der Konstitution zurückzukommen.

Ueber den Mechanismus der „Fischer-Heppschen Umlagerung“ der Nitrosamine in alkylierte Arylamine mit paraständiger Nitrosogruppe konnte man sich zunächst keine

Rechenschaft geben. O. Fischer und Hepp haben den Vorgang einfach als Umlagerung bezeichnet. Dann hat Bridge[2] den Vorgang durch eine Reihe Zwischenreaktionen zu erklären versucht und die Ansicht ausgesprochen, daß die alkoholische Salzsäure intermediär mit der Nitrosogruppe Nitrosylchlorid bildet, das seinerseits die Nitrosierung der freigewordenen Base am Benzolkern bewirkt. Er weist im Anschluß an Arbeiten Nefs[3] auf die Wichtigkeit von Additionsreaktionen bei doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen hin und erklärt die „Umlagerung" der Nitrosamine in alkoholischer Salzsäure beispielsweise durch folgende Gleichungen:



Auch O. Fischer[4] hat zufolge einer späteren Abhandlung bei solchen Reaktionen die intermediäre Bildung von Nitrosylchlorid nicht von der Hand gewiesen, da im Alkohol,

2. Ann. **277**, 81; 104.
3. Ann. **266**, 52: **276**, 200; **277**, 54; 77,
4. Ann. **286**, 149.

der bei der Umlagerung als Lösungsmittel diente, stets Aethylnitrit nachweisbar war. Auch hat O. Fischer[5] noch bemerkt, daß beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Methyl-p-Toluidinnitrosamin ein regelmäßiger Strom von Nitrosylchlorid entsteht, da hier die Nitrosogruppe die p-Stellung am Kern nicht einnehmen kann und eine andere Stelle bei den einfachen Benzolderivaten erfahrungsgemäß niemals besetzt. (Uebrigens darf man wohl bei den nahen Beziehungen dieser an sich schon ziemlich zersetzlichen Nitrosokörper zu den Benzochinonen schon gar nicht erwarten, daß sich andere am Kern nitrosierte Arylamine leicht bilden.) Da sich auch das Chlorhydrat des Trimethylmetaphenylendiamin-Nitrosamins glatt umlagern läßt, und da freies Nytrosylchlorid bei einer Umlagerung nicht nachgewiesen worden war, hat indessen O. Fischer die Deutungen Bridges, der seine Behauptungen nicht durch direkt beweisende Experimente gestützt hat, nicht für geeignet gehalten, den Vorgang der Umlagerung zu erklären.

Eine genaue Untersuchung der vorliegenden Fragen hat J. Houben[6] gemeinsam mit W. Brassert und L. Ettinger hauptsächlich an den am Stickstoff alkylierten Amidobenzoesäuren vorgenommen. Brassert[7] betrachtet die Umlagerung als das Ergebnis zweier getrennter, aufeinanderfolgender Reaktionen, wie es beispielsweise durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:

---

5. Ann. **286**, 149.
6. **40**; 4739; Ber. **42**, 2745.
7. Vergl. auch Inauguraldissertation, Berlin 1908.

I. $C_6H_5.N(NO).R \xrightarrow{HCl} C_6H_5.N(NO).R.HCl$

$\longrightarrow C_6H_5NHR + NOCl.$

II. $C_6H_5NHR \xrightarrow{NOCl} (NO).(C_6H_4).NHR + HCl$

Brassert zeigte zunächst an der p-Methylamido-Benzoesäure, daß eine Carboxylgruppe in Parastellung zur basischen Gruppe, die Nitrosaminbildung nicht beeinträchtigt; in alkoholischer Salzsäure wurde aber die Nitrosogruppe vollständig abgespalten. — In Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, lagerte sich das Nitrosamin der Methylanthranilsäure glatt in die p-Nitroso-Methylanthranilsäure um; in ätherischer Lösung wurde dagegen beim Einleiten von Chlorwasserstoff die Nitrosogruppe fast vollständig eliminiert und als Nitrosylchlorid im Chlorwasserstoffstrom weggeführt. Aus dem Aether schied sich das Chlorhydrat der Methylanthranilsäure vermischt mit Spuren der p-Nitroso-Verbindung ab. — Wenn die Bildung dieser grünen Säure auf der Spaltung des Nitrosamins in die Aminosäure und Nitrosylchlorid beruhte, so mußte unter geeigneten Bedingungen dessen direkte Einwirkung die Methylaminosäure unmittelbar in die nitrosierte Säure überführen können. In der Tat vollzieht sich, wie Houben und Brassert gezeigt haben, eine derartige Nitrosierung der o-Manoalkylamidobenzoesäuren in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol oder Eisessig beim Behandeln mit Amyl- oder Alkalinitrit mit derselben Leichtigkeit wie eine Umlagerung des betreffenden Nitrosamins. Brassert wies auch nach, daß hier allein durch die Entstehung von Nitrosylchlorid die Bildung der p-Nitroso-Alkylanthranilsäuren erklärt werden kann.

War schon durch die Methode von Houben und

Brassert die Darstellung von Kernnitrosoverbindungen sehr vereinfacht und ihre Zahl vergrößert worden, so sind nach einem neuen von Houben und Ettinger[8] angegebenen Verfahren zur Nitrosierung sekundärer Amine in rauchender Salzsäure. mit Natriumnitrit eine ganze Reihe Nitrosokörper zu den am leichtesten zugänglichen Derivaten geworden. Ohne jede Schwierigkeit ist es gelungen, nicht nur die einfach alkylierten Anthranilsäuren im Kern zu nitrosieren, sondern auch ihre Methyl- und Aethylester, deren Nitrosamine nicht darzustellen oder zersetzlich sind. Uebrigens lassen sich die beständigeren Nitrosamine naturgemäß auch mit gutem Erfolg mittels wässriger rauchender Salzsäure, statt mit alkoholischer, umlagern.

Nachdem Brassert die Schwierigkeit festgestellt hatte, die N-Phenylanthranilsäure zu nitrosieren, lag es nahe zu untersuchen, ob auch ein an die Carboxylgruppe der Methylanthranilsäure gebundener Phenylrest bei der Nitrosierung störend wirkt. Der Phenylester, der wie der β-Naphthylester nach den gebräuchlichen Veresterungsmethoden nicht zu gewinnen ist, bildet sich glatt beim Erhitzen von Methylisatosäureanhydrid mit Phenol unter Kohlensäureabspaltung. In schwach salzsaurer Lösung bildet der Ester mit Natriumnitrit ein ölförmiges farbloses Nitrosamin, das sich mit konzentrierter Salzsäure umlagern läßt. Bequemer und in besserer Ausbeute erhält man den p-Nitrosomethylanthranilsäure-Phenylester indessen, durch direkte Nitrosierung in rauchender Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit. Der Bemühung, mehr als 52 % des Phenylesters in

8. Ber. 42, 2750.

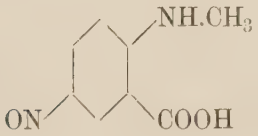
der nitrosierten Form wiederzugewinnen, wirkte in diesem Fall die Anwendung einer großen Menge rauchender Salzsäure, die zur Lösung des Esters nötig ist, entgegen. — Da der basische Charakter des analogen β-Naphthylesters so stark abgeschwächt ist, daß er sich in Salzsäure überhaupt nicht löst, so schien der Anwendung dieser Nitrosierungsmethode auf derartige Körper eine Grenze gesetzt zu sein. Es hat sich indessen gezeigt, daß das kristallinische Chlorhydrat des β-Naphthylesters als Suspension in rauchender Salzsäure mit der erforderlichen Menge Natriumnitrit im Verlauf mehrerer Tage eine reichliche Menge sehr reines Chlorhydrat des p-Nitrosomethylanthranilsäure-Phenylesters bildet.

Während das Verfahren der Kernnitrosierung in konzentrierter Salzsäure ganz allgemein auf die Derivate der Monomethyl- und Monoäthyl-Anthranilsäure anwendbar zu sein scheint, versagt es merkwürdigerweise, wie die Versuche von Houben und Ettinger[9] zeigen, völlig bei den dialkylierten Anthranilsäuren. Es liegt der Gedanke nahe, daß eine direkte Nitrosierung am Kern ohne vorherige Bildung eines Nitrosamins wohl überhaupt nicht stattfindet. Indessen zeigt die bekannte Eigenschaft des Dimethylanilins, daß dies nicht der Grund des Versagens dieser Nitrosierung sein kann. Diese Erscheinung steht übrigens im Einklang mit älteren Erfahrungen, z. B. Wursters und Riedels[10], Mentons[11] und Weinbergs[12], welche die Nicht-

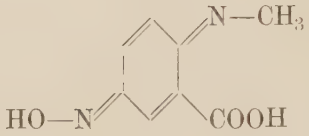
9. Ber. **42,** 3191.
10. Ber. **12,** 522.
11. Ann. **263,** 332.
12. Ber. **26,** 307.

nitrosierbarkeit an ganz verschiedenartig am Kern substituierten Dialkylanilinen beobachteten. Vielleicht handelt es sich um eine sterische Behinderung der Reaktion.

Aus den allgemeinen Erörterungen über die Konstitution von Nitrosokörpern am Anfang der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß man der grünen p-Nitroso-Methylanthranilsäure die Benzolformel (I) oder die Chinonformel (II) zuerteilen kann.



I.



II.

Ehe hier eine Entscheidung zugunsten der einen Formel getroffen werden kann, muß erst jene Substanz betrachtet werden, die Houben und Brassert[13] aus dieser Säure mit Natriumkarbonatlösung erhalten haben. Beim Kochen wurde Methylamin abgespalten und danach durch Neutralisieren eine bläulichgrüne Säure gewonnen, die sich als Chinonoximcarbonsäure (Nitroso-Salicylsäure?) erwies. Diese löst sich in organischen Lösungsmitteln und Wasser mit grüner Farbe auf; ebenso entsteht mit Natriumalkoholat eine grüne Lösung. Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure mit der äquivalenten Menge Natronlauge, so bleibt die Nuance unverändert; mit dem geringsten Ueberschuß schlägt diese in braun um. Bei weiterem Alkalizusatz weicht diese Mischfarbe allmählich einer blutroten Farbe, die sich

13. Ber. **40**, 4739.

als beständig erweist. Der Vorgang ist offenbar daraus zu erklären, daß die Verbindung zwei saure Gruppen enthält. Zunächst findet augenscheinlich in wässriger alkalischer Lösung in der Carboxylgruppe eine vollständige elektrolytische Spaltung statt, der die Entstehung grüner Ionen zugeschrieben werden muß. Da aber bekanntlich auch dem Chinonoxim[14] schwach saure Eigenschaften zukommen, so muß beim Zusatz eines zweiten Aequivalentes Alkali noch eine andere Dissoziation stattfinden, deren Ionen der Lösung eine dunkle Färbung erteilen. Gemäß der Annahme Hantzschs[14] und Sluiters[15] würde in alkalischer Lösung die Chinonoximformel gelten, während nach Hantzschs Untersuchungen über „Pseudosäuren mit Jodisationsisomerie“ in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln die Nitrosophenolformel Gültigkeit hat. — Auch die p-Nitroso-Methylamidobenzoesäure bildet mit nicht-dissoziierenden Solventien eine grüne Lösung, mit Alkalien eine sehr dunkel braune. Da nach den Beobachtungen Hantzschs ein solcher Farbenumschlag für die Salzbildung bei Pseudosäuren charakteristisch ist, so findet die Frage nach der Konstitution dieser Säure in alkalischer Lösung in der Formel II ihre einfachste Lösung.

Es liegt auf der Hand, daß der zweiwertige Methylimidorest der Verbindung ähnliche Eigenschaften haben muß wie etwa bei den Aldehydimiden in der aliphatischen Körperklasse. Nachdem Houben[16] auf Grund theoretischer

---

14. Ber. **35,** 1004 ff.
15. Rec. trav. chin. Pays-Bas **25.** 8.
16. Ber. **42,** 2745.

Erwägung die Wahrscheinlichkeit dafür erkannt hatte, daß in alkalischer Lösung eine Chinonimidoximkarbonsäure vorliegt, lag es nahe ihre Spaltung zwecks Darstellung von Chinonoximsäure bereits in der Kälte mit verdünntem Alkali zu versuchen. Es hat sich in der Tat herausgestellt, daß die Spaltung der nitrosierten Methylanthranilsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Natronlauge quantitativ verläuft. Beim Neutralisieren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Säure in schönen bläulich-grün schimmernden Kristallblättchen ab, die sich als außerordentlich rein und beständig erwiesen. Uebrigens verwendet man bei ihrer Darstellung am besten konzentrierte Natronlauge, der gegenüber sich die Säure am beständigsten erwiesen hat. Gegen Wasser und namentlich Säuren ist die Chinonoximsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur empfindlich.

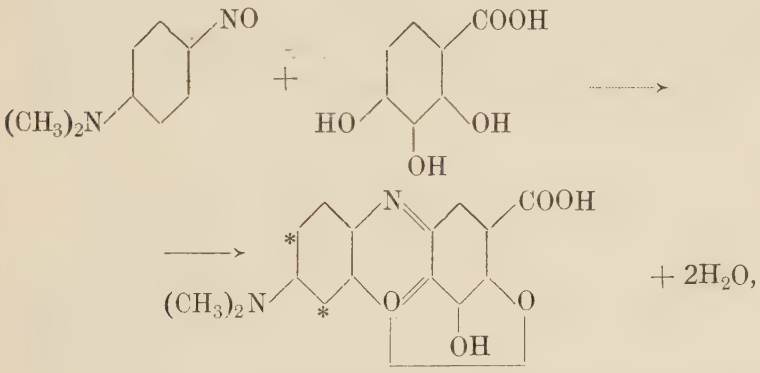
Beim Kochen mit Salzsäure tritt vollständige Zersetzung ein. Diese führt zu einem amorphen schwarzbraunen Körper mit Säurecharakter. In Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich. An eine Entstehung von Chinonkarbonsäure kann nicht gedacht werden, da sich Hydroxylaminchlorhydrat nicht hat nachweisen lassen.

Wenn auch bei manchen Reaktionen die Chinonoximsäure zur Zersetzung in den soeben erwähnten Körper neigt, so ist sie doch in vieler Beziehung sehr reaktionsfähig und interessant. Mit Phenol liefert sie die Liebermannsche Reaktion, mit den Arylaminen eine große Reihe Farbstoffe.

Noch viel mannigfaltiger zeigt die grüne Nitrosomethyl-

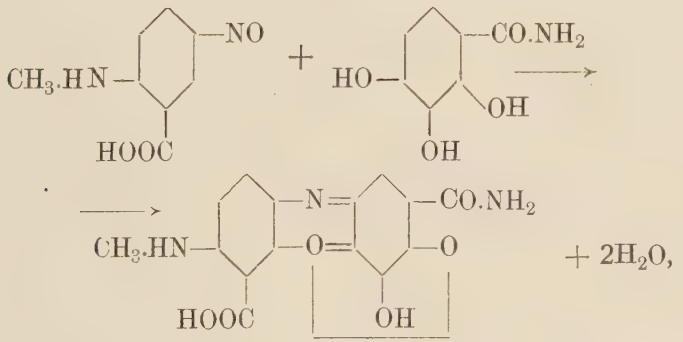
17. Eine bessere Bezeichnung ist wohl Apogallocyanin-Karbonsänre.

anthranilsäure diese wichtige Eigenschaft der im Kern nitrosierten Arylamine. Wie Gallussäure mit Nitrosodimethylanilin ein Gallocyanin



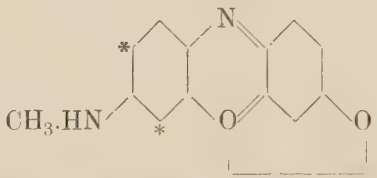
so dürften unsere Kernnitrosomethylanthranilsäure und ihre Ester Desmethyl-Gallocyanin-Carbonsäure[17] bezw. deren Ester liefern. Das Carboxyl oder Carbaethoxyl könnte dann an einer der beiden mit * bezeichneten Stellen stehen.

Aehnlich entsteht durch Kondensation mit Gallaminsäure vielleicht eine Apogallaminblaukarbonsäure bezw. ihre Ester

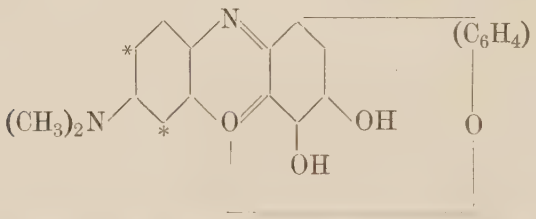


und mit Gallanilid die entsprechenden Apogallanilidblauderivate, mit Gallussäureester dem bekannten Farbstoff Prune analoge Verbindungen.

Mit Resorcin würde in Analogie mit dem Höchster (auf der Faser erzeugten) Nitrosoblau eine Aponitrosoblaukarbonsäure zu erwarten sein



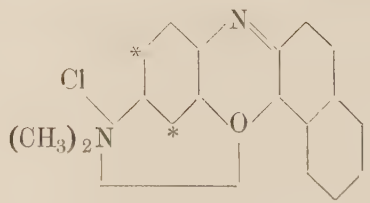
Gallocyanine liefern mit Schwefelsäure und Resorcin bei nachfolgender Oxydation Phenocyanine, indem das Carboxyl durch den Resorcinrest ersetzt wird.



Bei unserm Nitrosoderivat könnte vielleicht auch noch das andere Carboxyl durch den Resorcylrest ersetzt werden.

Auch Prune reagiert mit Resorcin und Schwefelsäure.

Wie aus p-Nitrosodimethylanilin und β-Naphthol Meldolas Naphtholblau, würde vielleicht ein an Stelle des Sterns carboxyliertes Meldolasches Blau entstehen.



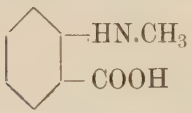
Schließlich sei nur noch kurz verwiesen auf Muscarin, Capriblau, die Carosche mit Nitroso-Dimethylanilin ausgeführte wichtige Methylenblaureaktion, sowie auf die große Zahl der Indamine und Indophenole.

Es hat sich in der Tat gezeigt, daß bei den meisten der genannten Kondensationen Farbstoffe auftreten, deren Aufklärung weiterer Untersuchung vorbehalten bleibt.

Experimenteller Teil.

I.

Methylanthranilsäure.



Diese Säure wurde nach Houben und Brassert[18] durch Methylierung von Anthranilsäure in Eisessig mittels Dimethylsulfat hergestellt. Aus 100 g technischer Anthranilsäure wurden so 74 g ziemlich hellgefärbte Methylenanthranilsäure mit schwachem Geruch nach den Estern der beiden Amidosäuren gewonnen. Durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt des Produktes von 172° auf 175—176°.

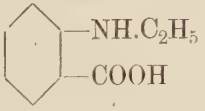
Bei der Darstellung der Methylanthranilsäure wies der immer deutlich auftretende Geruch nach Essigsäuremethylester auf seine Entstehung in ansehnlicher Menge hin. Zur Untersuchung dieser nebenhergehenden Veresterung der Essigsäure wurden 10 g Eisessig mit techn. Dimethylsulfat in der molekular entsprechenden Menge von 21 g in einem Destillationskolben erhitzt. Nachdem das Aufsieden der Flüssigkeit angefangen hatte, wurde durch gelindes Er-

18. Ber. **39**, 3234.

wärmen mit der Sparflamme eines Bunsenschen Brenners die Gasentwicklung im Gang erhalten bis der Siedepunkt des Destillats, der zu Anfang bei 60°, dann längere Zeit zwischen 80 und 85° lag, darüber hinaus zu steigen begann, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit bräunlich färbte und Schwefeldioxyd entwickelte. Durch fraktionierte Destillation wurden schließlich 9,7 g eines zwischen 59 und 63° siedenden Methylacetats gewonnen.

Ein zweiter Versuch mit der gleichen Menge Methylsulfat, aber der doppelten Menge Eisessig ließ erkennen, daß auch die zweite Alkylgruppe des Sulfats veresternd einwirkt, wenn auch wenig quantitativ. Das Experiment ergab 13,8 g reines Methylacetat.

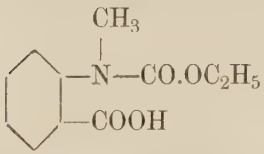
Aethylanthranilsäure.



Die Aethylierung der o-Amidobenzoesäure am Stickstoff wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung von anthranilsaurem Kalium mit Aethylbromid vorgenommen nach dem von Houben und Brassert[19] abgeänderten Verfahren H. Meyers[20]. Aus 40 g techn. Anthranilsäure wurden 34,1 g (d. h. 71 % der Theorie) etwas grau gefärbte Aethylanthranilsäure vom Schmelzpunkt 150—151° gewonnen. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 151—152°.

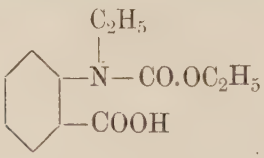
19. Ber. **39**. 3237.
20. Wiener Monatsheft **21**, 929.

Carbaethoxylmethylanthranilsäure.



Gemäß der Methode von Houben und Freund[21] wurde eine gut gekühlte Lösung von 250 ccm Wasser, 7 g Natriumkarbonat und 20 g Methylanthranilsäure in einem Erlenmeyerschen Kolben unter tüchtigem Umschütteln allmählich mit 18 g Chlorkohlensäureaethylester versetzt. Der dicke flockige Niederschlag ballte sich nach und nach zu einem teigartigen Klumpen zusammen, der beim allmählichen Erwärmen bald zu einem schweren Oel zerfloß. Nachdem der Kolbeninhalt schließlich noch zum kurzen Aufkochen erhitzt worden war, wurde er wieder abgekühlt. Das in der Eiskälte nach mehreren Stunden zu Kristallen erstarrte Urethan wurde im Mörser zerrieben, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 117—118°. Die Ausbeute betrug 27,9 g, mithin 95 % der Theorie.

Carbaetoxylaethylanthranilsäure.



Dieses Urethan wurde in derselben Weise wie das soeben beschriebene dargestellt. 30 g Aethylanthranilsäure

21. Ber. **42**, 3193.

wurden in einem Kolben mit 250 ccm Wasser und 9,8 g Natriumkarbonat in Lösung gebracht und mit 23 g Chlorkohlensäureaethylester behandelt. Der hiervon zur Anwendung gelangte Ueberschuß wurde jedoch am Ende dieses Versuches nicht durch Erhitzen vertrieben, da das Urethan der aethylierten Anthranilsäure gegen Wärme ziemlich empfindlich ist. Das Präparat erstarrte langsam in der Kälte, wurde danach im Mörser zerrieben, abgesaugt, ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es war sofort rein und schmolz scharf zwischen 66 und 67° unter geringer Gasentwicklung. Die Ausbeute betrug 83,7 g, also 78% der berechenbaren Menge. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Lösungen in verdünnten Alkalien und Ammoniak wird er durch Säuren in kleinen Oeltröpfchen abgeschieden, die bald erstarren; ebenso aus heißem Wasser.

Ein aus ammoniakalischer Lösung durch Salzsäurezusatz wieder ausgefälltes Präparat wurde analysiert:

I. 0,1936 g Subst.: 0,4321 g CO_2; 0,1130 g H_2O.

II. 0,1824 g Subst.: 9,8 ccm N über 33%iger Kalilauge (18°, 748 mm).

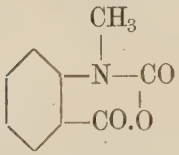
Für $C_{12}H_{15}O_4N$:

Ber.: C 60,76; H 6,33; N 5,91.

Gef.: I. C 60,87; H 6,51; N —.

Gef.: II. C — H — N 6,12.

N-Methylisatosäureanhydrid.



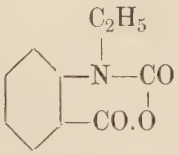
Nach Houben und Freund[22] wurde dieses Säureanhydrid durch Erhitzen der Carbaethoxylmethylanthranilsäure hergestellt. In der Regel wurde das frisch gewonnene noch feuchte Urethan unmittelbar verarbeitet, wobei 70—80 Prozent der angewandten Methylanthranilsäure in reines Methylisatosäureanhydrid übergeführt wurden. Beim Erhitzen des Urethans im offenen Erlenmeyerschen Kolben durch ein Oelbad von 180—190° war die Reaktion nach $1^1/_2$—2 Stunden zu Ende. Je nach der Dauer des Erhitzens setzten sich an den kälteren Teilen der Gefäßwand kleinere oder größere prächtig sublimierte Kristalle an. Ueber 200° wurde die Temperatur nicht gesteigert, da beim starken Erhitzen Zersetzung eintreten kann, ohne daß Vorteile entstehen. Es erwies sich als zweckmäßig, vor der Umkristallisation des Körpers aus Alkohol die nebenher entstandene geringe Menge des Methylanthranilsäure-Aethylesters durch Auslaugen mit warmem Aether zu entfernen, von dem erst 1000 Raumteile 1 Teil des Säureanhydrids lösen. Ein so gereinigtes Präparat schmilzt bei 174—175°. Durch einmaliges Umkristallisieren wird der richtige Schmelzpunkt von 177° erreicht. Zur Gewinnung eines absolut weißen Säureanhydrids empfiehlt sich zweimaliges Auslaugen mit wenig siedendem Alkohol statt mit Aether.

---

22. Ber. **42**, 3193.

Die Bildung des Methylanthranilsäure-Aethylesters beim Erhitzen des Urethans tritt fast gar nicht in Erscheinung beim Erhitzen im Vakuum. — Im Destillationskolben wurden 27,8 g Carbaethoxylmethylanthranilsäure unter 12 mm Druck auf 180° erhitzt. Nach 10 Minuten war der freiwerdende Alkohol mit Spuren jenes Esters abdestilliert. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde sie aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei 177°, die Ausbeute betrug 18,4 g, also 84% der Theorie.

Aethylisatosäureanhydrid.



15 g Carbaethoxylaethylanthranilsäure wurden im Oelbad 2 Stunden auf etwa 170° erhitzt. Aus der nach dem Erkalten erstarrten Schmelze wurden durch Kristallisation aus Alkohol 9,1 g (76% der Theorie) bei 123—124° schmelzende gelbliche Blättchen von rautenförmiger Umgrenzung gewonnen. Durch mehrfaches Umkristallisieren wurde die Farbe fast weiß; der Schmelzpunkt blieb konstant. In Petroläther ist der Körper unlöslich, in Ligroin fast ebenso; auch in Aether ist die Löslichkeit nur gering; in den übrigen organischen Lösungsmitteln ziemlich groß. Die Substanz sublimiert zu schönen strahligen Kristallgebilden oder rhombenförmigen Tafeln.

Analyse:

I. 0,2004 g Subst.: 0,4615 g CO_2; 0,0878 g H_2O.

II. 0,1741 g Subst.: 11,1 ccm N (16°, 752 mm).

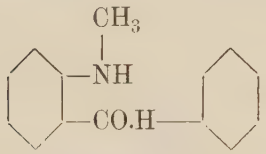
Für $C_{10}H_9O_3N$:

Ber.: C 62,83; H 4,71; N 7,33.

Gef.: I. C 62,81; H 4,90; N —.

Gef.: II. C — H — N 7,37.

Methylanthranilsäure-Phenylester.



In einem offenen Erlenmeyerschen Kolben wurden 10 g Methylisatosäureanhydrid und 15 g Phenol im Oelbad allmählich erhitzt. Als das Oelbad die Temperatur von 150° erreicht hatte, begann in der Schmelze eine Kohlensäureentwicklung die nach etwa $1^1/_2$ Stunden zu Ende war. Nach $2^1/_4$ Stunden Erhitzen auf 180—200° hatte sich alles überschüssige Phenol verflüchtigt. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze in gelblichen, langen, strahligen Kristallen, welche bei 67° zu schmelzen anfingen (Gewicht 12,2 g). Die Schmelze wurde in kochendem Alkohol gelöst, aus dem sich nach dem Verdünnen mit Wasser beim Erkalten eine reichliche Menge schwach gefärbter Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 70—71° abschieden. Die Ausbeute betrug 10,9 g, d. h. 85% der Theorie.

Unter 12 mm Druck siedet der Ester bei 207—208°. Mit Wasserdampf ist er etwas flüchtig. In fast allen or-

ganischen Lösungsmitteln löst er sich leicht auf, nur in Petroläther schwer. Die Lösungen fluoreszieren blau, besonders stark die verdünnte alkoholische.

Ein nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewonnenes, fast ungefärbtes Produkt wurde analysiert:

I. 0,1751 g Subst.: 0,4734 g CO_2; 0,0881 g H_2O.
II. 0,2722 g Subst.: 14,6 ccm N (21 °, 758 mm).

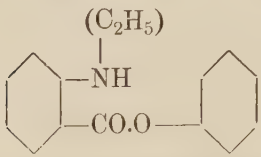
Für $C_{14}H_{13}O_2N$:
Ber.: C 74,01; H 5,73; N 6,17.
Gef.: I. C 73,74; H 5,63; N —.
Gef.: II. C — H — N 6,12.

Zur Darstellung des Phenylesters kann man statt des Methylisatosäureanhydrids auch unmittelbar das Methylanthranilsäureurethan zusammen mit Phenol erhitzen.

2 g von diesem und 3,3 g von jenem wurden in einem Erlenmeyerschen Kolben etwa 2 Stunden auf 180—190 ° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Schmelze zu gelblichen Kristallen, die einen schwachen Geruch nach Methylanthranilsäure-Aethylester aufwiesen. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte der Phenylester den richtigen Schmelzpunkt 70—71 °. Gewicht 1,7 g (74 % der Theorie).

Der Unterschied in der Ausbeute an Ester ist hiernach bei den beiden angegebenen Darstellungsweisen nur unwesentlich. Dennoch ist das Methylisatosäureanhydrid-Verfahren vorzuziehen, da es ein schöneres Produkt liefert und die Trennung von Verunreinigungen bei dem Isatosäureanhydrid bequemer ist als bei dem Phenylester.

Aethylanthranilsäure-Phenylester.



Ein Kolben mit 4 g Aethylisatosäureanhydrid und 4 g Phenol wurde mit einem Uhrglas bedeckt und im Oelbad 2 Stunden auf 180° erhitzt. Nachdem der Deckel entfernt worden war, verflüchtigte sich der Ueberschuß von Phenol in einer halben Stunde. Alle Versuche, die dicke ölige Flüssigkeit zum Kristallisieren zu veranlassen, blieben ohne Erfolg. Aus siedendem Alkohol und anderen Lösungsmitteln schied sie sich nach dem Erkalten stets wieder ölförmig ab. Nach zweimaliger fraktionierter Destillation im Vakuum wurde sie nahezu farblos erhalten. Ihr Gewicht betrug noch 2,5 g, die Ausbeute also 50% der Theorie.

Unter 12 mm Druck siedet der Ester bei 202—203°, unter 14 mm bei 205—206°. Die Löslichkeit ist in den meisten organischen Solventien sehr groß, in Eisessig und Ligroin mäßig, in Petroläther gering.

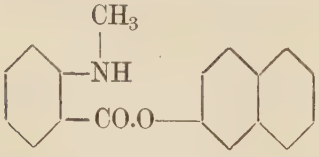
Der oben beschriebene zweimal destillierte Ester wurde analysiert:

I. 0,1689 g Subst.: 0,4608 g CO_2; 0,0971 g H_2O.
II. 0,1912 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 750 mm).

Für $C_{15}H_{15}O_2N$:

Ber.: C 74,69; H 6,22; N 5,81.
Gef.: I. C 74,41; H 6,43; N —.
Gef.: II. C — H — N 6,04.

Methylanthranilsäure-β-Naphthylester.



5 g Methylisatosäureanhydrid und 5 g β-Naphthol wurden in einem Kolben allmählich erhitzt. Nachdem eine halbe Stunde auf 170—180° erhitzt worden war, war die Kohlensäureentwicklung bereits vorüber. Nach einer weiteren halben Stunde wurde der Kolben wieder abgekühlt. Die erstarrte Schmelze hatte nach einmaligem Umkristallisieren aus 20 ccm Alkohol den unveränderlichen Schmelzpunkt von 99—100°. Die Ausbeute betrug 7,2 g, also 92% der Theorie.

Der Ester ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, weniger leicht in Eisessig und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. Auch in Säuren ist die Löslichkeit minimal.

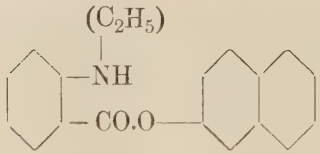
Analyse:

I. 0,1851 g Subst.: 0,5309 g CO_2; 0,0857 g H_2O.
II. 0,2211 g Subst.: 9,9 ccm N (19°, 754 mm).

Für $C_{18}H_{15}O_2N$:

Ber.: C 77,98; H 5,42; N 5,05.
Gef.: I. C 78,22; H 5,18; N —.
Gef.: II. C — H — N 5,12.

Aethylanthranilsäure-β-Naphthylester.



Wie bei dem soeben beschriebenen Ester wurden 4 g Aethylisatosäureanhydrid und 4 g β-Naphthol auf 170—180° erhitzt. Zur vollständigen Vertreibung des unveränderten Naphthols wurde 3 Stunden lang erhitzt. (Die Entfernung dieses Körpers auf diese Weise stellte sich als überflüssig heraus, schon bei einmaligem Umkristallisieren gelingt sie glatt.) Nach der Abkühlung der Schmelze setzte die Kristallisation der zäh gewordenen Masse nach einiger Zeit ein und war nach mehreren Stunden beendet. Durch Auslaugen der Substanz mit kochendem Wasser wurde die nahezu vollständige Reinheit in bezug auf β-Naphthol festgestellt. Das Gewicht des Körpers betrug 6,1 g; Schmelzpunkt 77—78°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 80—81°. Ausbeute 5,8 g, d. h. 95% der Theorie. Die Löslichkeit des Esters war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr groß.

Analyse:

I. 0,1817 g Subst.: 0,5207 g CO_2; 0,0973 g H_2O.

II. 0,1893 g Subst.: 7,9 ccm N (18°, 748 mm).

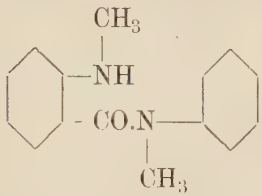
Für $C_{19}H_{17}O_2N$:

Ber.: C 78,35; H 5,84; N 4,81.

Gef.: I. C 78,16; H 5,99; N —.

Gef.: II. C — H — N 4,76.

Methylanthranilsäure-Methylanilid.



Dieses Derivat der Methylanthranilsäure kann aus ihr mit gleich gutem Erfolg wie die oben erwähnten Ester durch Erhitzen von Methylanilin mit dem Urethan oder mit dem Methylisatosäureanhydrid bis zum Aufhören der Gasentwicklung dargestellt werden.

2,5 g Methylisatosäureanhydrid und 1,5 g Methylanilin (1 Mol.) wurden in einem kleinen Kolben, der in ein 180 bis 190° heißes Oelbad tauchte, etwa 2 Stunden erhitzt. Das Produkt erstarrte nach etwa 24 Stunden kristallinisch und begann nach dem Abpressen auf Ton bei 73° zu schmelzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin erreichte es den konstanten Schmelzpunkt von 77°. Das Gewicht betrug noch 2,3 g (entsprechend 68% der Theorie).

3,5 g Carbaethoxylmethylanthranilsäure und 1,5 g Methylanilin (1 Mol.) wurden in gleicher Weise bis zur Beendigung der Alkohol- und Kohlendioxydentwicklung erhitzt. Die erkaltete Schmelze roch etwas nach dem Aethylester der Methylanthranilsäure. Durch dreimaliges Umkristallisieren wurden daraus 2,0 g bei 77° schmelzendes Methylanilid gewonnen.

Es ist in siedendem Wasser und Petroläther mäßig leicht löslich, in der Kälte nur wenig. In fast allen übrigen organischen Lösungsmitteln löst es sich bereits in der Kälte leicht auf.

Das aus Methylisatosäureanhydrid dargestellte Methylanilid ergab folgende Analysen:

I. 0,1644 g Subst.: 0,4508 g CO_2; 0,1002 g H_2O.

II. 0,1844 g Subst.: 19,1 ccm N (15°, 738 mm).

Für $C_{15}H_{16}ON_2$:

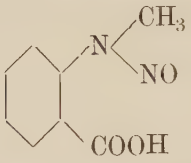
Ber.: C 75,00; H 6,67; N 11,67.

Gef.: I. C 74,78; H 6,82; N —.

Gef.: II. C — H — N 11,79.

II.

Nitrosamin der Methylanthranilsäure.



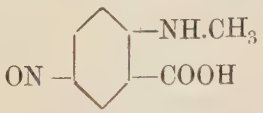
In eine gut gekühlte Lösung von 20 g Methylanthranilsäure in 400 ccm 5—6%iger Salzsäure wurde eine wässrige Lösung von 11,2 g Natriumnitrit eingegossen. Nach 24 Stunden Stehen in der Kälte wurde der weiße kristallin. Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Gewicht 19 g, Schmelzpunkt 125°. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 128—129°.

1,0 g Methylamidobenzoesäure wurden in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst; in die Flüssigkeit wurden dann unter Kühlung 0,55 g $NaNO_2$ eingetragen, wobei sich sofort ein amorpher Niederschlag ausschied, der bald kristallisierte. Das Gewicht der nicht rein weißen, sondern durch einen

grünen Körper schwach verunreinigten Substanz betrug 1,0 g. Schmelzpunkt 126°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol war sie rein weiß und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Die Natur des nebenher entstandenen grünen Körpers konnte wegen seiner minimalen Menge nicht näher bestimmt werden. Auffällig war seine nicht geringe Löslichkeit in Wasser. Die mit diesem entstehende grüne Lösung, die auch mit Alkalien ihre Nuance behielt, kennzeichnete besonders deutlich den Unterschied von den beiden unten beschriebenen grünen Säuren, der 5-Nitroso-2-Methylamido-Benzoesäure und der Chinonoximcarbonsäure. Bei der Bildung des grünen Körpers handelt es sich offenbar um die schon von Fortmann[23] bemerkte Zersetzung der Nitrosaminbenzoesäure in saurer Lösung. Beim vorsichtigen Abdampfen dieser Säure mit wenig schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser wurde auch nur sehr wenig eines grünen Körpers gewonnen, der mit dem soeben erwähnten identisch zu sein schien. Eine Substanz mit ähnlichen Eigenschaften wurde auch beobachtet, wenn eine wasserfreie aetherische Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mehrere Stunden stehen gelassen und der dünne farblose Absatz an der Gefäßwand mit Wasser behandelt wurde.

p-Nitrosomethylanthranilsäure.



Von allen Methoden, die zur Darstellung der im Kern

23. Journ. pr. Ch. [2] 55, 126; vergl. auch C. 02, (2) 448.

nitrosierten Methylanthranilsäure und ihrer Ester von J. Houben angegeben worden sind, ist die von Houben und Ettinger[24] die bei weitem am zweckmäßigste.

Zur Darstellung dieser Nitrososäure wurden 20 g Methylanthranilsäure in 160 ccm rauchender Salzsäure gelöst. Nach dem Abkühlen in einer Eiskochsalzmischung wurden allmählich 11,5 g Natriumnitrit eingetragen. Der Kolben mit der dunklen braunroten Flüssigkeit wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und unter öfterm Umschütteln bei 0° stehen gelassen, bis sich der amorphe gelbe Niederschlag nicht mehr vermehrte, was nach etwa 48 Stunden der Fall war. Der Kolbeninhalt wurde nun in einem Eis-Kochsalz-Gemisch so stark wie möglich gekühlt und auf einer Nutsche mit drei gehärteten Filtern möglichst schnell und gründlich abgesaugt. Das so gewonnene gelbe Chlorhydrat der nitrosierten Säure wurde in einer Reibschale mit Wasser verrieben, bis jenes gänzlich hydrolytisch gespalten war. Die hellgrünen seidenglänzenden Nädelchen, welche die Säure so bildete, wurden abgesaugt und mit Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wog 18 g (Ausbeute 76% der Theorie). Aus der Mutterlauge des Chlorhydrats konnten bei verschiedenen Versuchen noch 0,5—1 g einer ziemlich dunkel gefärbten Säure gewonnen werden.

Von den Versuchen, die Nitrosierung auf andere Weise zu erreichen, sei nur der folgende erwähnt.

In sehr starker Salpetersäure hat Witt[25] Diazotierungen

24. Ber. **42**, 2750.
25. Ber. **42**, 2953.

in der Weise ausgeführt, daß er die hierzu erforderliche Menge Salpetrigsäure aus der Salpetersäure durch Reduktion mittels Kaliumpyrosulfit entstehen ließ. — Der Versuch, nach demselben Prinzip gebildete salpetrige Säure zur Nitrosierung zu verwenden, schlug bei der Methylanthranilsäure fehl. Weder bei kurzer noch bei längerer Einwirkung verlief die Reaktion in dem gewünschten Sinn. Je nach der Dauer des Versuchs bildeten sich andere nicht einheitliche, meist gelb gefärbte Säuren (durch Nitrierung).

Zur Charakterisierung der p-Nitrosomethylanthranilsäure wurde eine Anzahl Versuche ausgeführt.

Die Säure löste sich in der äquivalenten Menge wässrigen Alkalis mit schwarzbrauner Farbe, die sich auf Zusatz von mehr Alkali nicht deutlich änderte. Da auch die Nuance eines Indikators in der dunkeln Lösung nicht zu erkennen war, so war eine Titration der Säure zur Bestimmung der Zahl ihrer sauren Gruppen nicht durchführbar.

Gegen Mineralsäuren ist der nitrosierte Körper recht beständig, wie schon seine Entstehung zeigt. — In Schwefelsäure löste er sich sehr leicht. Wurde er kürzere Zeit mit 25- oder 50 %iger Schwefelsäure erwärmt, ließ sich fast gar keine Einwirkung bemerken; bei längerem Erhitzen auf 100° entstand eine violettbraun gefärbte Lösung, aus der sich indessen durch Abstumpfen der Säure noch beträchtliche Mengen unzersetzter Substanz gewinnen ließen. — Wurde eine Probe mit wenig verdünnter Salpetersäure verrieben, so entstand ein gelbes Nitrat, das durch eine entsprechende Menge Sodalösung wieder hydrolytisch gespalten wurde und sich in einem Ueberschuß von Alkali mit der erwähnten braunen Farbe auflöste. Wenn die grüne Säure mit ver-

dünnter Salpetersäure etwa eine halbe Minute gekocht wurde, ließ sich noch keinerlei Zersetzung nachweisen. Mit konzentrierter Salpetersäure trat sie jedoch schon in der Kälte sehr rasch ein; beim Neutralisieren einer solchen Lösung fiel ein schmieriger gelblich-weißer Niederschlag aus. — Auch mit Rhodanwasserstoffsäure bildet die nitrosierte Säure ein Salz. Es wurde so gewonnen, daß diese mit konzentrierter Kaliumrhodanidlösung und etwas Salzsäure verrieben wurde. Mit Wasser dissoziierte das orangenfarbene Salz verhältnismäßig langsam. — Um eine größere Menge des Rhodanids herzustellen, wurden 2 g der p-Nitrosomethylanthranilsäure in der zur Lösung gerade erforderlichen Menge (420 ccm) verdünnter Salzsäure gelöst und mit der dieser Säure entsprechenden Menge Rhodankalium versetzt. Im Verlauf zweier Tage schied sich eine beträchtliche Menge eines rotgelben Niederschlages aus, der in seinem Verhalten von dem rhodanwasserstoffsauern Salz abwich. Gegenüber Wasser, Säuren und kalten Alkalien blieb er völlig indifferent. Mit konzentrierter Natronlauge ging beim andauernden Kochen eine Kleinigkeit in Lösung, wie der schwache Niederschlag beim Ansäuern des Filtrats erkennen ließ. Von organischen Solventien wurden nur Anilin und Pyridin mit Erfolg angewandt. Aus der Lösung in Pyridin fiel auf Zusatz von Wasser ein flockiger, hellgelber Niederschlag aus, auf Zugabe von Aether ein zäher dunkler, gefärbter, der nach zwei Tagen vollständig erstarrt war. Das so gewonnene Produkt zeigte beim Erhitzen bis auf 340° keine Veränderung.

In Aethylamin löst sich die nitrosierte Methylanthranilsäure spielend leicht auf. — Wurden 3 g der Säure mit 10 g Aethylamin übergossen, so entstand eine tief grüne Lösung mit kobaltblauer Fluoreszenz. Nach mehreren Tagen färbte sich die Flüssigkeit bräunlich und zersetzte sich vollständig. Bei weniger langem Stehen ließ sich aus der Lösung durch Zusatz von Aether ein grüner Körper gewinnen, welcher sich in Wasser leicht auflöste. Mit verdünnter Schwefelsäure fiel ein dunkel grüner, sehr zersetzlicher Niederschlag aus, der nicht die Eigenschaften des Ausgangsproduktes zeigte, sondern mehr der Aethylanthranilsäure glich. Er wurde daher in einem Kolben mit siedendem Benzol, welches über Natrium getrocknet worden war, gelöst, während ein Kohlensäurestrom die Luft fernhielt. Aus dem Filtrat wurde nach dem Erkalten ein grüner, kristallisierter Körper erhalten, der sich aber äußerst leicht grau und schwarz färbte. Bei zweimaligem Umkristallisieren pflegte sich das Produkt vollständig zu zersetzen. Es konnten bloß wenige grau gefärbte Schüppchen wieder gewonnen werden. Es war daher nicht möglich den Körper zu identifizieren.

Die 5-Nitroso-2-Methylamino-Benzoesäure vermag wie ähnliche aromatische Nitrosoverbindungen (z. B. Nitrosodimethylanilin) eine große Anzahl Farbstoffe zu bilden. Namentlich mit aromatischen Aminen bilden sich in der Wärme äußerst leicht prächtige Farbstoffe, die höchstwahrscheinlich den Azinring enthalten. Im folgenden sind einige dieser Farbenreaktionen angegeben. Sie wurden so ausgeführt, daß der Nitrosokörper in wenig Eisessig gelöst und

mit dem betreffenden Amin (bezügl. seinem Chlorhydrat) im Wasserbad erwärmt wurde, so lange die Farbenintensität zunahm.

Monoaethyl-β-naphthylamin-Chlorhydrat: karmin,
Monoaethyl-α-naphthylamin: rotviolett,
Phenyl-β-naphthylamin: rotviolett,
Phenyl-α-naphthylamin: grün,
Anilinchlorhydrat: violett,
m-Toluidin: kirschrot,
β-Naphthylaminchlorhydrat: zinnober,
α-Naphthylaminchlorhydrat: schieferblau,
m-Phenylendiamin: violett,
Toluylendiamin: kirschrot.

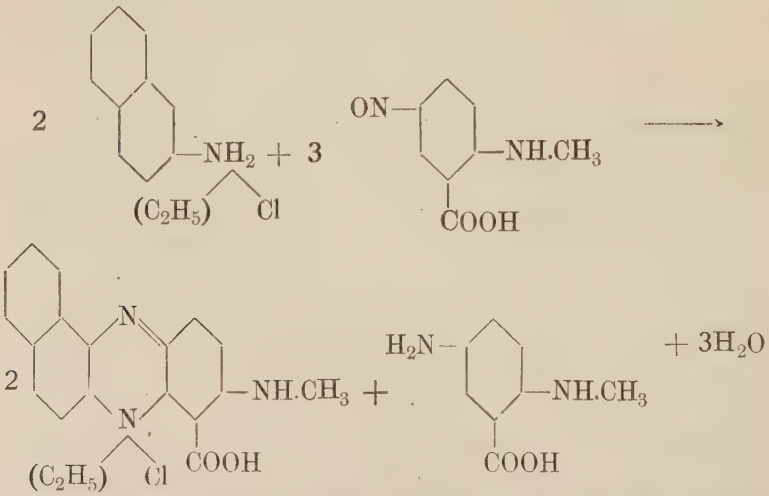
Zur näheren Untersuchung eines der Farbstoffe wurde der an erster Stelle angegebene, gut kristallisierende Farbstoff in einem neuen Versuch rein darzustellen versucht. 4 g p-Nitroso-Methylanthranilsäure (3 Mol.) wurden mit 3,1 g Monoaethyl-β-naphthylamin-Chlorhydrat (2 Mol.) verrieben und in einem Kolben von 300 ccm Inhalt mit 15 g Eisessig ganz allmählich auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion fand schließlich unter äußerst stürmischem Aufsieden statt. Das intensiv rote Reaktionsprodukt wurde in einer reichlichen Menge Wasser mit einem Zusatz von Salzsäure gelöst. Zur Trennung von Aethylnaphthylamin-Chlorhydrat wurde das Filtrat durch Zusatz von Soda schwach alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert. Aus der wässrigen Lösung wurde der Farbstoff nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure durch Kochsalz gefällt. Der getrocknete

Niederschlag (3,7 g) wurde mit chlorwasserstoffhaltigem absoluten Alkohol ausgezogen. Der durch Abdampfen des Alkohols wiedergewonnene Farbstoff wurde nochmals in heißem Alkohol gelöst. Die aus dem Filtrat nach dem Erkalten sich allmählich abscheidenden Kristalle wurden abfiltriert und mit wenig Alkohol und einer großen Menge Aether ausgewaschen. Die Substanz wurde noch zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 266° (Analyse I und II). Ein auf dieselbe Weise gewonnener Farbstoff, der indessen aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert worden war, wurde auch analysiert (III—V).

Der Farbstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; in Aceton löst sich eine geringe Menge, die Lösung erscheint im durchfallenden Licht karmin, im auffallenden zinnoberrot. Auch die Löslichkeit in Chloroform ist bedeutend; es entsteht mit diesem eine violette, rotes Licht zurückwerfende Lösung. In Alkohol und Wasser löst sich der Farbstoff leicht auf mit der beim Aceton angegebenen Farbe und Fluoreszenz. Aus der heißen, konzentrierten alkoholischen Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten und ruhigen Stehen dunkle, derbe Säulen mit Bronzeglanz ab. — In konzentrierter Salzsäure löst sich nur ziemlich wenig mit blauer Farbe auf, die beim allmählichen Verdünnen über violett in karmin übergeht. Besonders charakteristisch ist das Verhalten mit konzentrierter Schwefelsäure; die violette Lösung nimmt beim Verdünnen nacheinander die Nuancen blau, violett und karminrot an. Mit konzentrierter Salpetersäure wird der Farbstoff unter Braunfärbung zersetzt. — Aus der konzentrierten wässrigen Lösung

wird er durch konzentrierte Salzsäure und besonders vollständig durch Salpetersäure gefällt. Eine wässrige Lösung wird durch Ammoniak, Soda oder verdünnte Natronlauge nicht verändert; mit konzentrierter Natronlauge entsteht ein blauer Niederschlag, der Aether eine schwache purpurne Färbung gibt. — Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Zinkstaub tritt Entfärbung ein, die beim Stehen an der Luft von der Oberfläche her wieder aufgehoben wird.

Es war zu erwarten, daß die oben ausgeführte Kondensation (wie eine entsprechende von Witt[26] mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und β-Naphthylamin ausgeführte) folgendermaßen verlaufen würde:



Es gelang indessen nicht durch eine Analyse den Beweis für diese Annahme zu erbringen.

Analysen:

I. 0,1542 g Subst.: 0,3962 g CO_2; 0,0724 g H_2O.

26. Ber. **21**, 721.

II. 0,1672 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 757 mm).
III. 0,1592 g Subst.: 0,3889 g CO_2; 0,0817 g H_2O.
IV. 0,1737 g Subst.: 18,8 ccm N (21°, 768 mm).
V. 0,1616 g Subst.: 0,0770 g AgCl.

Für $C_{20}H_{18}O_2N_3Cl$:

Ber.:		C 65,31;	H 4,90;	N 11,43;	Cl 9,66.
Gef.:	I.	C 70,07;	H 5,25;	N —	Cl —
Gef.:	II.	C —	H —	N 12,55;	Cl —
Gef.:	III.	C 66,62;	H 5,74;	N —	Cl —
Gef.:	IV.	C —	H —	N 12,52;	Cl —
Gef.:	V.	C —	H —	N —	Cl 11,78.

Auch in der Kälte bildet die Nitrosomethylanthranilsäure mit aromatischen Aminen Farbstoffe, die vermutlich den Indaminen zuzuzählen sind.

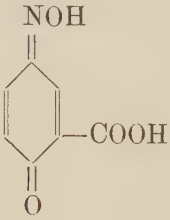
3 g der Säure lösten sich in 20 g Anilin in der Zeit von vier Tagen vollständig unter Bildung einer blauen Flüssigkeit. Durch Zusatz von Aether wurde ein dunkelblauer amorpher Niederschlag (3,6 g) gefällt, der sich in Wasser ziemlich stark auflöste; durch Schwefelsäure wurde wieder ein blauer amorpher Körper gefällt. Eine genauere Untersuchung des Körpers wurde nicht vorgenommen.

Mit Ammoniak bildet die p-Nitroso-Methylanthranilsäure eine dunkelbraune Lösung ohne eine durchgreifende Veränderung zu erleiden. Auch nach 10 Minuten langem Kochen konnte die Säure durch Neutralisieren unverändert wieder gewonnen werden, erst bei längerem Sieden verharzte sie.

In einer kalten Sodalösung ist keinerlei Einwirkung auf die Nitrososäure nachweisbar, während bei einstündigem Kochen, wie Houben und Brassert[27] nachgewiesen

haben, eine vollständige Umwandlung vor sich geht. Aus der alkalischen Lösung entweicht Methylamin und es entsteht

Chinonoximcarbonsäure.



Später haben Houben und Ettinger[28] gezeigt, daß man beim Ersatz der Natriumcarbonatlösung durch Natronlauge nur 10 Minuten zu kochen braucht, um das Methylamin abzuspalten, und so eine viel bessere Ausbeute erhält. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Bildung der Chinonoximsäure bereits ohne Kochen bewirkt werden kann, was bei der Empfindlichkeit dieser Säure gegen Wärme sehr wichtig ist.

10 g p-Nitrosomethylanthranilsäure wurden in 350 ccm Natronlauge (20 g NaOH) gelöst und stehen gelassen. Die dunkelbraune Lösung hatte sich bereits nach zwei Stunden rotbraun gefärbt und roch stark nach Methylamin. Der größte Teil der p-Nitroso-Methylanthranilsäure war bereits gespalten. Nach 24 Stunden wurde die Lösung unter starker Abkühlung allmählich mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die Chinonoximsäure schied sich in schönen glitzernden, langen, bläulich-grünen Kristallblättchen aus, die abgesaugt, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 8,9 g, also 96 % der Theorie. Aus dem Filtrat konnte durch

27. Ber. **40**, 4741.
28. Ber. **42**, 2757.

Ausäthern nur noch eine Kleinigkeit gewonnen werden. — Die dargestellte Säure war sehr rein und haltbar. In der Kälte ist sie auch gegen Säuren, namentlich Schwefelsäure, sehr beständig.

Die Flüssigkeitsmenge bei dieser Darstellungsmethode zu verringern erwies sich als nicht zweckmäßig, die gewonnene Säure war nicht ganz so rein.

Zur Charakterisierung der Chinonoximcarbonsäure wird nachstehend noch eine Reihe Versuche beschrieben.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Chinonoximsäure die äquimolekulare Menge Natronlauge, so erhält man eine grüne Lösung, welche mit einem geringen Ueberschuß Alkali eine mehr braune Farbe annimmt, indessen auf Lakmus immer noch sauer reagiert. Auf Zusatz von mehr Alkali färbt sich die Lösung allmählich blutrot, jedoch gleichzeitig auch so dunkel, daß der Farbenumschlag eines Indikators nicht mehr festzustellen ist. Ein neuer Farbenumschlag in der Lösung selbst fand nicht statt, wie zu erwarten war.

In 500 ccm Wasser wurden 1,1082 g aus Benzol umkristallisierte Säure unter schwacher Erwärmung gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wurden je 100 ccm mit Einzehntelnormal-Natronlauge titriert bis zum Farbenumschlag nach Braun:

1. Direkte Titration: 14,30 ccm Natronlauge (ber. 14,13 ccm).
2. Rücktitration: 14,33 ccm Natronlauge.
3. Direkte Titration: 13,78 ccm Natronlauge[29].
4. Direkte Titration 13,80 ccm Natronlauge[29].

---

29. Der 3. und 4. Versuch gibt die Ergebnisse wieder, die Herr

2,0 g Chinonoximsäure wurden mit 6 g Natriumbicarbonat in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 20 ccm 3 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure angesäuert; der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 228°. Durch Mischung der Substanz mit p-Nitro-Salicylsäure wurde der Schmelzpunkt nicht erniedrigt, wodurch die Identität beider Körper bestätigt wurde.

Mit aromatischen Aminen bildet die Chinonoximsäure schöne, meist braune Farbstoffe.

Bei dem Versuch einer Darstellung des Methylesters der Chinonoximsäure wurden die verschiedensten Wege eingeschlagen, die indessen alle nicht zum Ziele führten.

1. Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure zersetzte sich diese vollständig. Es schied sich ein dunkelroter Körper ab.

Wurde 1 g Säure in 20 ccm 3 %iger methylalkoholischer Salzsäure 3 Minuten gekocht, so war eine Einwirkung überhaupt nicht festzustellen.

0,5 g Säure wurde in 35 ccm 3 %iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 5 Minuten gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde ein Körper gewonnen, der sich in Benzol ziemlich leicht löste. Beim Erkalten der Lösung schieden sich helle bläulich-grüne Kristalle ab, welche sich als etwas chlorhaltig erwiesen. Der

---

Dr. Houben wenige Stunden später mit derselben wässrigen Lösung der Säure erzielte.

Schmelzpunkt der Substanz lag bei 162°. Ein mit größeren Quantitäten vorgenommener Versuch führte überhaupt keine Veränderung herbei.

1 g Säure wurde mit demselben chlorwasserstoffhaltigen Alkohol $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Nach dem Eindampfen blieb nur ein dunkelbrauner Rückstand übrig, der in den meisten organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich war. Aus wässriger Sodalösung ließ er sich durch Schwefelsäure wieder ausfällen. Das amorphe Produkt zersetzte sich bald im Exsikkator und färbte sich an der Oberfläche grünlich. Auch bei Anwesenheit konzentrierter Schwefelsäure in wechselnden Mengen fand in einer methylalkoholischen Lösung der Säure in der Kälte nicht die gewünschte Reaktion statt. Nach dem Verdünnen mit Eis konnte nur unveränderte Säure wiedergewonnen werden.

2. Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure.

Das Silbersalz wurde in der Weise hergestellt, daß 8,35 g der Säure in einer Mischung von 50 ccm Normalkalilauge (1 Mol.) und 350 ccm Wasser gelöst und mit 8,5 g Silbernitrat (1 Mol.) ausgefüllt wurden. Das mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschene grüne Salz wurde aus 1100 Teilen Wasser umkristallisiert.

4 g Silbersalz und 2,5 g Jodmethyl (1 Mol.: 2,2 g) wurden in einem Einschlußrohr vereinigt. Bereits nach zwei Minuten fand spontan eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Joddampf statt, wobei ein Teil des Rohrinhaltes herausgeschleudert wurde. Außer einer Kleinigkeit unbe-

rührter Säure blieb nur eine schwarze Masse zurück, welche im Aether ganz unlöslich war.

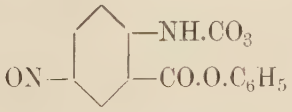
1 g Silbersalz wurde mit 10 g Methyljodid im Kolben mit Rückflußkühler oder im Einschlußrohr 5—120 Minuten lang auf Temperaturen zwischen 50 und 100° erhitzt. Beim Erwärmen auf 100° trat binnen kürzester Zeit vollständige Zersetzung ein. Dasselbe war der Fall bei schwachem Erwärmen, wenn es längere Zeit anhielt. Wurde die Reaktionsmasse mit Aether ausgezogen, so ließ dieser nach dem Verdunsten nur Spuren einer schwarzbraunen Substanz zurück, die in wässrigem Natriumcarbonat oder Ammoniak in Lösung ging. Durch Schwefelsäure wurde sie als schwarzbraune Masse wieder ausgefällt. In Wasser und organischen Lösungsmitteln war sie fast unlöslich. Der in Aether unlösliche, abfiltrierte Rückstand erwies sich als derselbe Körper wie der im Aether spurenweise aufgelöste. — Bei kurzem und ebenso bei schwachem Erwärmen konnte aus dem betreffenden Reaktionsgemisch nur unveränderte Chinonoximsäure herausgearbeitet werden, soweit noch nicht Zersetzung bis zu dem erwähnten schwarzbraunen Körper eingetreten war.

3. Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz der Säure.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Chinonoximcarbonsäure wurde eine Lösung von 1,00 g dieser Säure in 5,99 ccm Normalkalilauge (1 Mol.) im Vakuum bei 45—55° zur vollständigen Trockenheit eingedampft, wobei das Salz in schönen strahligen Aggregaten an den Wänden des Ge-

fäßes kristallisierte. Nach Zusatz von 1,5 g Dimethylsulfat (mehr als der äquivalenten Menge) wurde durch Schütteln mit Glasperlen das Kaliumsalz von den Gefäßwänden abgerieben. Eine Veresterung war zunächst nicht nachweisbar. Nach 12 Stunden hatte sich ein dunkelbrauner Körper gebildet. Er löste sich in Alkohol und Eisessig ziemlich stark auf, mit andern organischen Lösungsmitteln und Wasser nicht. Mit Alkalien entstanden fast schwarze Lösungen, die mit Schwefelsäure wieder dunkelbraune Fällungen gaben. Nach dem Trocknen zersetzte sich ein solches Produkt beim Erhitzen etwa von 190° ab. — Die Entstehung eines Esters ließ sich in keinem Fall feststellen.

p-Nitrosomethylanthranilsäure-Phenylester.



1. Darstellungsweise.

6,5 g Methylanthranilsäure-Phenylester wurden in 100 Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure (D = 1,08) gelöst und mit einer Lösung von 2,0 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 20 ccm Wasser versetzt, tüchtig umgeschüttelt und zwei Tage stehen gelassen. Das an der Gefäßwand haftende dickflüssige Nitrosamin des Esters (löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther und Ligroin) wurde mit kaltem Wasser abgespült, dann in 150 ccm konzentrierter Salzsäure (D = 1,19) gelöst und 2 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Die tiefdunkelrote Lösung wurde mit wenig mehr Sodalösung versetzt, als zur Neutralisation gerade notwendig war. Der

nitrosierte Ester fiel als grüne amorphe Masse aus. Er wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ligroin in prachtvollen smaragdgrünen Nadeln erhalten. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 3,2 g, also 47 % der Theorie. Schmelzpunkt 135—136°

Analyse:

I. 0,2001 g Subst.: 0,4803 g CO_2; 0,0838 g H_2O.

II. 0,1745 g Subst.: 17,0 ccm N (24°, 761 mm).

Für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:

Ber.: C 65,63; H 4,69; N 10,94.

Gef.: I. C 65,46; H 4,65; N —.

Gef.: II. C — H — N 11,00.

2. Darstellungsweise.

In 150 ccm stark abgekühlte rauchende Salzsäure wurde allmählich 1,0 g Natriumnitrit und danach die entsprechenden 3,0 g Methylanthranilsäure-Phenylester aufgelöst. Durch den zweiten Zusatz erhielt die rotgelbe Lösung einen dunkleren Farbenton, der sich beim Stehen im Eisschrank noch vertiefte. Nach 2 Tagen bildete sich beim Neutralisieren mit Sodalösung ein dunkelgrüner Kuchen (Gew. 3,0 g), der in Ligroin zweimal umgelöst wurde. Schmelzpunkt 135—136°. Die Ausbeute betrug 1,9 g, d. h. 56 % der Theorie.

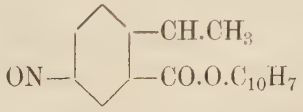
Der Ester ist sehr leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol; ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Toluol und auch in Aether; nur schwer in Petroläther. Er löst sich in 150 Teilen heißem und 1200 Teilen kaltem Ligroin.

Gegen Säuren und Alkalien zeigte sich der Ester der nitrosierten Säure sehr beständig. Nach längerem Kochen mit konzentriertem Alkali entwich etwas Methylamin, der größte Teil des Esters war aber unverändert.

Ein Versuch, die Lösung des Esters in konzentrierter Salzsäure durch Zusatz einer berechneten Menge Natriumnitrit am Phenolrest zu nitrosieren, führte zu einem negativen Resultat.

Dieser Ester der Nitrosomethylanthranilsäure gibt natürlich wie die Säure selbst eine große Reihe schöner Farbstoffe. Beispielsweise entsteht mit Monoaethyl-β-naphthylamin-Chlorhydrat ein dem oben beschriebenen Farbstoff, der aus der Säure selbst dargestellt worden war, in der Nuance sehr ähnlicher, der sich aber seiner Zusammensetzung gemäß in Aether auflöst.

p-Nitrosomethylanthranilsäure-β-Naphthylester.



Der Versuch, den Ester im Kern zu nitrosieren durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und Behandeln mit salpetriger Säure, scheiterte an der Unlöslichkeit des Esters. Es entstand zwar zunächst offenbar das Chlorhydrat des Esters, aber dies stellte eine ganz zähe amorphe Masse dar, die nicht in den kristallisierten Zustand überging und sich nicht verteilen ließ. Nach wochenlangem Stehen im Eisschrank trat allmählich völlige Zersetzung ein unter Abscheidung eines

Oeles. Es stellte sich heraus, daß man am zweckmäßigsten wie bei dem folgenden Versuche verfährt.

2,0 g Naphthylester wurden in 100 ccm absolutem Aether gelöst. In die gekühlte Lösung wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich das Chlorhydrat quantitativ als zähe weiße Masse abgeschieden hatte. Beim Reiben ging diese bald in den kristallisierten Zustand über.

2,0 g des sehr fein zerriebenen Chlorhydrates wurden in der Eiskälte in 250 ccm konzentrierter Salzsäure, in welcher 0,45 g Natriumnitrit (1 Mol.) gelöst worden waren, suspendiert. Der Kolben wurde mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen, in den Eisschrank gestellt und häufig umgeschüttelt. Nach mehreren Stunden deutete die dunklere Färbung der Flüssigkeit den Anfang der Nitrosierung an. Allmählich schied sich auch etwas rotes feinkristallinisches Chlorhydrat des nitrosierten Körpers ab, und in demselben Maß ging das Chlorhydrat des Esters in Lösung. Nach 6 Tagen war dieses ganz verschwunden, und eine Vermehrung des roten Körpers war nicht mehr wahrzunehmen. Er wurde daher auf einem Asbestfilter abgesaugt, mit Wasser hydrolytisch gespalten und ausgewaschen, und schließlich im Exsikkator getrocknet. (Gew. 1,3 g.) Er wurde aus siedendem Ligroin einmal umkristallisiert. Der bereits vollkommen reine Ester schmolz zwischen 168 und 169°. Ausbeute 46% der Theorie.

Der Körper löst sich sehr leicht in heißem Chloroform, Essigester, Eisessig, Toluol und Benzol; weniger leicht in Aceton und Alkohol; erst in 800 Raumteilen kochendem Ligroin; nur sehr wenig in Aether.

Analyse:

I. 0,1539 g Subst.: 0,3990 g CO_2; 0,0640 g H_2O.

II. 0,1569 g Subst. 12,5 ccm N (17°, 759 mm).

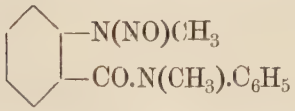
Für $C_{18}H_{14}O_3N_2$:

Ber.: C 70,59; H 4,58; N 9,15.

Gef.: I. C 70,71; H 4,65; N —.

Gef.: II. C — H — N 9,25.

Nitrosamin des Methylanthranilsäure-Methylanilids.



2,4 g Methylanthranilsäure-Methylanilid wurden in 40 ccm fünfprozentiger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 7,5 g Natriumnitrit (in 40 ccm Wasser) nitrosiert. Der farblose dickflüssige amorphe Niederschlag kristallisierte innerhalb 24 Stunden in schönen strahligen Aggregaten. Gew. 2,5 g. Schmelzpunkt 79—81°. Nach zweimaligem umkristallisieren aus 10 ccm Alkohol, die durch 30 ccm Wasser verdünnt wurden, schmolz der Körper bei 82°. Ausbeute 2,1 g, entsprechend 78% der Theorie. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte äußerst leicht löslich; in Ligroin etwas weniger als in den übrigen; nur wenig in Petroläther.

Analyse:

I. 0,1308 g Subst.: 0,3198 g CO_2; 0,0677 g H_2O.

II. 0,1895 g Subst.: 26,4 ccm N (15°, 733 mm).

Für $C_{15}H_{15}O_2N$:

Ber.: C 66,91; H 5,58; N 15,61.

Gef.: I. C 66,68; H 5,79; N —.

Gef.: II. C — H — N 15,75.

1,5 g des Nitrosamins wurden in 20 ccm mit Eis gekühlter rauchender Salzsäure gelöst und 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Aus der so stark wie möglich gekühlten braunen Lösung schied sich beim allmählichen Neutralisieren zunächst ein gelblichweißer Niederschlag ab, später ein schöner flockiger hellgrüner, vermutlich das Methylanilid der p-Nitrosomethylanthranilsäure. Der Körper war äußerst zersetzlich, er färbte sich bald dunkler. Eine nicht sehr sorgfältig fraktionierte Substanz färbte sich bereits im Exsikkator vor dem Trocknen dunkel und zerfloß. Der frisch gewonnene reine Körper färbte sich beim Erwärmen auf 40° dunkel und schmolz bei 60°. In fast allen organischen Lösungsmitteln war er leicht löslich. Aus der tiefbraunen salzsauren Lösung wurden durch Ammoniak, Soda- und Aetznatronlösungen wieder grüne Flocken ausgefällt.

Derselbe Körper wurde in gleicher Form bei Einwirkung von salpetriger Säure (0,58 g Natriumnitrit) auf das in rauchender Salzsäure (30 ccm) gelöste Methylanilid der Methylanthranilsäure (2 g) gebildet. Noch 24stündigem Stehen bei 0° wurde unter möglichst starker äußerer Kühlung durch Zusatz von Sodalösung allmählich neutralisiert. Zunächst schied sich ein gelblichweißer Niederschlag aus, an dessen Stelle dann ein flockiger rein grüner trat. Die von dem bis dahin ausgefallenen unreinen Körper getrennte Lösung wurde langsam weiter mit Sodalösung versetzt und

nahezu neutralisiert. Die abgeschiedenen hellgrünen Flocken wurden sofort abfiltriert, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Der durch erneute fraktionierte Fällung gewonnene grüne Körper wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 0° im Vakuumexsikkator 15 Stunden getrocknet (Gew. 0,25 g). Der amorphe Körper zeigte bei 40° deutliche Spuren der Zersetzung, bei 60° einen scharfen Schmelzpunkt. Der Körper wurde analysiert, obgleich befriedigende Resultate nicht zu erwarten waren.

Analyse:

I. 0,1157 g Subst.: 0,2858 g CO_2; 0,0548 g H_2O.

II. 0,1322 g Subst.: 17,6 ccm N (17°, 751 mm).

Für $C_{15}H_{15}O_2N_3$:

Ber.: C 66,91; H 5,58; N 15,61.

Gef.: I. C 67,37; H 5,30; N —.

Gef.: II. C — H — N 15.30.

Bei der Analyse dieses Körpers muß übrigens auch berücksichtigt werden, daß die Trennung der Methylanilide der Methylnitrosaminbenzoesäure und der p-Nitroso-Methylaminbenzoesäure nur durch fraktionierte Fällung erfolgt ist, und daß beide Körper dieselbe prozentische Zusammensetzung haben.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Mai 1909 angefangen und im März 1910 beendet.

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Fischer erlaube ich mir für das der Arbeit entgegengebrachte wohlwollende Interesse meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Herrn Privatdozent Dr. J. Houben fühle ich mich zu ganz besonderem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und die unausgesetzte liebenswürdige Unterstützung während ihrer Ausführung.

Lebenslauf.

Am 1. September 1884 wurde ich, Erich Kellner, als Sohn des Oberlandmessers G. Kellner in Weimar geboren. Ich besuchte von 1895 bis Ostern 1905 das Realgymnasium in Weimar und widmete mich hierauf dem Studium der Chemie. Zunächst hielt ich mich vier Semester in Jena auf. Seit Ostern 1907 studierte ich an der Universität Berlin, wo ich im I. Chemischen Institut praktisch arbeitete. Am 11. März 1909 bestand ich das Verbandsexamen, arbeitete darauf bis März 1910 an der vorliegenden Arbeit und unterzog mich am 21. Juli der Promotionsprüfung.

Ich besuchte die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten: Eucken, Gräf, Knorr, Linck, Stahl, Vongerichten, Weinel, Winkelmann, Wolff in Jena,

Bodenstein, Byk, Erdmann, E. Fischer, Grunmach, van 't Hoff, Houben, Liebisch, Nernst, Pschorr, Riehl, Sachs, Scheffer, Stock, M. G. Zimmermann in Berlin.

Allen diesen Herren bin ich zu stetem Dank verpflichtet.